Ueber

einige Abkömmlinge des p-Cyantoluols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen
öffentlich zu verteidigen

am 25. April 1894

von

Guido Banse

aus Bernburg.

Opponenten:

Herr cand. phil. R. Tramnitz.
» cand. rer. techn. W. Behrens.
» Dr. phil. M. Hoffmann.

Berlin 1894.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstr. 45-46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0084

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet vom

Verfasser.

Bei der Behandlung des Cymols mit concentrierter Salpetersäure erhielten Paternò und Spica[1]) als erstes Oxydationsprodukt *p*-Toluylsäure. Als diese mit Kaliumsulfocyanat destilliert wurde, ging ein farbloses Oel über, das nach dem Erstarren in einer Kältemischung bei 28.5° schmolz und sich durch die Analyse als *p*-Tolunitril $\overset{1}{C}H_3—C_6H_4—\overset{4}{C}N$ auswies.

Letzerer Körper wurde von denselben Forschern auch durch Destillation des Kaliumparatoluolsulfonats mit Cyankalium, jedoch nie ganz rein, erhalten.

Eine interessante Bildungsweise des *p*-Cyantoluols wird ferner von Gasiorowski und Merz[2]) mitgeteilt; sie beobachteten nämlich, dass es durch Destillation von Formyl-*p*-Toluid mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NHCHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix} + H_2O.$$

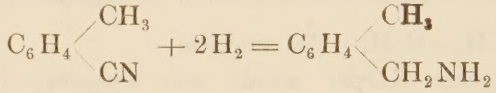
Ein für die Darstellung grösserer Mengen des Nitrils geeignetes Verfahren ist bald darauf von Schubart[3]) und dann von Mellinghoff[4]) beschrieben worden. Sie

[1]) B. 8, 441.
[2]) B. 18, 1006.
[3]) B. 19, 1487.
[4]) B. 22, 3207.

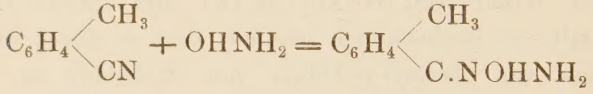
wählten als Ausgangsmaterial das *p*-Toluidin und verwandelten dieses, über Paradiazotoluolchlorid hinweg, nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in *p*-Cyantoluol (Sdp. 217.8°).

Das *p*-Cyantoluol ist nun anlässlich der Reactionsfähigkeit der in ihm enthaltenen Cyan- und Methylgruppe vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

So wurde die Cyangruppe durch Verseifung in Carboxyl und durch nascierenden Wasserstoff (mittelst absol. Alkohols und Natrium) in die Gruppe $-CH_2NH_2$ übergeführt. Bamberger und Lodter[1]) und später Kröber[2]) haben auf letzterem Wege aus *p*-Tolunitril *p*-Tolubenzylamin gewonnen.



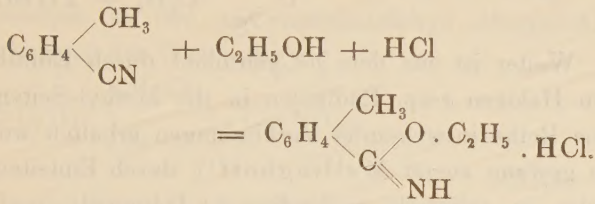
Schubart[3]) gelangte durch Anlagerung von Hydroxylamin an das *p*-Tolunitril zum *p*-Homobenzenylamidoxim



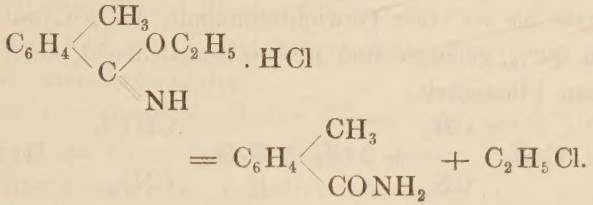
und von Glock[4]) wurden durch Addition von Alkohol an das *p*-Cyantoluol Imidoäther erhalten. Diese Imidoäther bildeten sich, indem Glock nach der Methode von Pinner in ein Gemisch von absolutem Alkohol, Aether und *p*-Cyantoluol trockenes HCl-Gas einleitete; nach längerem Stehen im Exsiccator schied sich

[1]) B. 20, 1710.
[2]) B. 23, 1030.
[3]) B. 19, 1487.
[4]) B. 21, 2650.

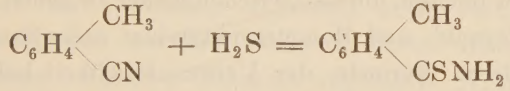
unter Salzsäure-Entwicklung der Imidoäther als feste Krystallmasse ab.



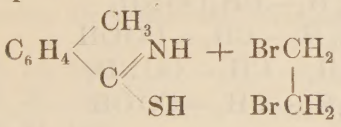
Derselbe geht beim Erhitzen auf 250° unter Abspaltung von Chloräthyl in das *p*-Toluylsäureamid über.



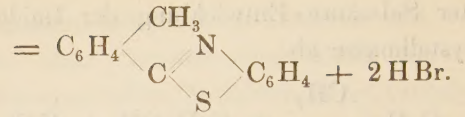
Gabriel und Heymann[1]) erhielten, als sie alkoholisches Schwefelammonium unter Druck auf das *p*-Tolunitril einwirken liessen, das *p*-Toluylthiamid



Dieses Thiamid wurde dann weiter durch einstündiges Erhitzen mit Aethylenbromid im Wasserbade in das *a*-*p*-Tolylthiazolin übergeführt, das sich als dicker, körniger Brei ausschied und, mit Wasserdämpfen übergetrieben, ein in der Vorlage erstarrendes Oel vom Schmp. 81° lieferte:

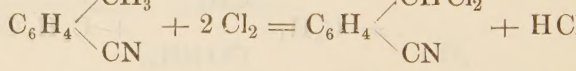


[1]) B. 24, 787.



$$= C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{matrix} C_6H_4 \end{matrix} + 2\,HBr.$$

Weiter ist aus dem *p*-Cyantoluol durch Einführung von Halogen resp. Radikalen in die Methyl-Seitenkette eine Reihe interessanter Verbindungen erhalten worden. So gewann zuerst Mellinghoff[1]), durch Einleiten von Chlor in schwach siedendes *p*-Tolunitril, *p*-Cyanbenzylchlorid als einen schön krystallisierenden Körper. Reinglass[2]), der das Einleiten von Chlor weiter fortsetzte bis zu einer Gewichtszunahme des *p*-Cyantoluols um 60%, gelangte zum *p*-Cyanbenzalchlorid, einer farblosen Flüssigkeit:



$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CN \end{matrix} + 2\,Cl_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CHCl_2 \\ \diagdown CN \end{matrix} + HCl.$$

Aus dem *p*-Cyanbenzylchlorid bereitete Mellinghoff[3]) mit alkoholischem Cyankalium das *p*-Cyanbenzylcyanid, und aus diesem Dinitril liessen sich Verbindungen ableiten, die als Zwischenglieder zwischen *p*-Cyanbenzylcyanid und Homoterephtalsäure aufzufassen sind, und deren Formeln der Uebersichtlichkeit halber hier folgen mögen:

I. $CN - C_6H_4 - CH_2 . CN$
II. $CN - C_6H_4 - CH_2 . CO . NH_2$
III. $CONH_2 - C_6H_4 - CH_2CN$
IV. $CN - C_6H_4 - CH_2COOH$
V. $COOH - C_6H_4 - CH_2CN$
VI. $CONH_2 - C_6H_4 - CH_2CONH_2$
VII. $CONH_2 - C_6H_4 - CH_2 - COOH$
VIII. $COOH - C_6H_4 - CH_2 - CONH_2$
IX. $COOH - C_6H_4 - CH_2 - COOH.$

---

[1]) B. **22**, 3208.
[2]) B. **24**, 2420.
[3]) B. **22**, 3208.

p-Cyanbenzylchlorid wurde andererseits von Reinglass[1]) durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Kupfernitrat in den *p*-Cyanbenzaldehyd übergeführt, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CN\end{cases} + Cu(NO_3)_2$$

$$= CuCl_2 + H_2O + N_2O_3 + 2\,C_6H_4\begin{cases}CHO.\\CN\end{cases}$$

Günther[2]) erhielt aus dem *p*-Cyanbenzylchlorid durch Behandeln mit Phtalimidkalium das *p*-Cyanbenzylphtalimid und aus diesem weiter durch Verseifung die *p*-Benzylamincarbonsäure.

Alle vorstehend erwähnten Körper sind durch Umbildungen der Cyan- resp. Methylgruppe aus dem *p*-Tolunitril hervorgegangen, enthalten also noch vier nicht substituirte Wasserstoffatome des Benzolkerns. Aus der Reihe der Körper, welche sich durch Substitution der Benzolwasserstoffe des *p*-Tolunitrils ableiten, sei das *o*-Nitro-*p*-Tolunitril ($CH_3 : NO_2 : CN = 1 : 3 : 4$), und ein aus ersterem durch Reduction entstandenes *o*-Amido-*p*-Tolunitril angeführt. Niementowski[3]) hat den erwähnten Nitrokörper aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Gabriel habe ich es unternommen, einige trisubstituierte Benzolderivate aus dem *p*-Tolunitril direkt zu gewinnen und teile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

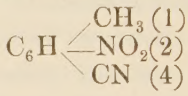
[1]) B. 24, 2420.
[2]) B. 23, 1059.
[3]) B. 21, 1535.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial zu den nachstehenden Untersuchungen diente das *p*-Tolunitril. Dasselbe wurde dargestellt gemäss der von Mellinghoff[1]) gegebenen Vorschrift aus *p*-Toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaction.

I. *p*-Tolunitril und Salpetersäure.

m-Nitro-*p*-Tolunitril



2 gr *p*-Tolunitril werden in 10 ccm entröteter rauchender Salpetersäure unter Abkühlung gelöst und die erhaltene Lösung in kaltes Wasser gegossen. Hierbei fallen gelbliche Flocken aus, die man durch Umkrystallisieren aus wenig 96 proc. Alkohol in schönen, gelblichweissen Nadeln vom Schmp. 107° erhält. Sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton; schwerer in Alkohol und Wasser.

Eine N-Bestimmung ergab:

Aus 0.1772 g Substanz wurden 26.4 ccm N bei 16° C. und 761 mm Bar. erhalten.

[1]) B. 22, 3208.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden
N 17.28	17.45 pCt.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu bestimmen, wurde das Nitronitril durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 100° zur entsprechenden Carbonsäure verseift. Das Produkt krystallisierte aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmp. 189°, bestand also aus *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure ($CH_3 : NO_2 : COOH = 1 : 2 : 4$), die schon von Noad[1]) beschrieben worden ist. Derselbe erhielt sie durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cymol. Später wurde dieselbe Säure auch von Fittig und Ramsey[2]) erhalten, und zwar durch direkte Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *p*-Toluylsäure. Die genannten Forscher geben als Schmp. der Säure ebenfalls 189° an.

Das durch Nitrieren des *p*-Cyantoluols erhaltene Nitroprodukt hat also die Constitution

es ist verschieden von dem Isomeren

welches von Niementowski[3]) anlässlich der Darstellung der Homoanthranilsäure durch Behandeln des

[1]) Ann. **63**, 297.
[2]) Ann. **168**, 251.
[3]) B. **21**, 1535.

o-Nitro-*p*-Toluidins ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) nach dem Sandmeyer'schen Verfahren erhalten worden ist und bei 101° schmilzt.

II. p-Cyanbenzylchlorid und Salpetersäure.

Das *p*-Cyanbenzylchlorid wurde ebenfalls nach den Angaben Mellinghoff's[1]) durch Chlorieren von *p*-Tolunitril dargestellt. Um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, empfiehlt es sich, das *p*-Cyantoluol, während man Chlor hindurchleitet, nicht bis zum wallenden Sieden, sondern nur auf etwa 210—220° zu erhitzen, da sonst leicht ein Theil desselben verharzt. Man erhielt auf diese Weise fast stets 80 pCt. des angewandten Nitrils als reines Chlorid.

a) Einwirkung von Salpetersäure, resp. Salpeter und Schwefelsäure in der Kälte.

o-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid.

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2Cl & (1) \\ NO_2 & (2) \\ CN & (4) \end{cases}$$

Es wurden 2 g *p*-Cyanbenzylchlorid in 15 ccm rauchender entröteter Salpetersäure unter Abkühlen gelöst. Diese Lösung blieb zwei Tage lang in der Kälte stehen und wurde dann in kaltes Wasser eingegossen. Gelindes Erwärmen im Wasserbade beförderte die Nitrierung, doch durfte man nicht zu stark erhitzen, da sonst die Cyangruppe völlig in Carboxyl übergeführt wurde. Beim Eingiessen in kaltes Wasser trat eine gelblich-weisse Trübung ein, die sich bald in festen Krystallen auf dem Boden des Gefässes absetzte.

[1]) B. 22, 3208.

Schneller und mit besserer Ausbeute gelangte man zu dem *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid auf folgende Weise. Es wurden 5 g des *p*-Cyanbenzylchlorids in 40 ccm concentrierter Schwefelsäure allmählich gelöst und zu dieser, in einer Kältemischung stehenden Lösung, nach und nach die einem Moleküle HNO_3 entsprechende berechnete Menge (3.5 g) Kaliumnitrat, das ebenfalls in concentrierter Schwefelsäure gelöst und abgekühlt war, hinzugegeben. Sobald aller Salpeter zugesetzt, die rotbraun gefärbte Reactionsflüssigkeit völlig abgekühlt war und eine Probe derselben auf Wasserzusatz sofort erstarrte, goss man das Ganze in Eiswasser, wobei sich das Nitroprodukt als gelblich-weisse feste Masse ausschied, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, in schön ausgebildeten fast farblosen Prismen vom Schmp. 84° anschoss.

Nach der letzteren Darstellungsweise erhielt man aus 10 g *p*-Cyanbenzylchlorid 9 g Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid, d. h. 69 pCt der Theorie.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

I. 0.1985 g Substanz gaben 0.0496 g H_2O und 0.3542 g CO_2.

II. 0.2043 g Substanz gaben 0.0502 g H_2O und 0.3657 g CO_2.

III. 0.1884 g Substanz lieferten 22.8 ccm N bei 16.5° C. und 753 mm Bar.

IV. 0.1974 g Substanz ergaben 0.1433 Ag Cl.

	Berechnet für $C_8H_5N_2O_2Cl$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	48.86	48.67	48.81	—	—	pCt.
H	2.54	2.77	2.73	—	—	»
N	14.25	—	—	14.0	—	»
Cl	18.06	—	—	—	17.96	»

Um nun die Stellung der Nitrogruppe im vorliegenden Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid zu ermitteln, wurde der Körper der Reduktion unterworfen. Zu dem Ende wurden in ein erwärmtes Gemisch von 10 ccm rauchender Salzsäure und ca. 5 g granulierten Zinns allmählich 2 g des Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorids eingetragen und durch gelindes Erwärmen im Wasserbade die Reaction eingeleitet. Sie vollzieht sich unter starker Erwärmung und Aufschäumen, wobei der Nitrokörper in Lösung geht. Ist schliesslich die letzte Menge desselben zugegeben, so wird vom Zinn abgegossen und die salzsaure Lösung stark verdünnt. Darauf übersättigt man mit Alkali bis zur Wiederauflösung des Zinnoxyduls und entzieht das entstandene Amidonitril durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers resultiert ein chlorfreier Körper von intensiv süssem Geschmack. Derselbe ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwerer löslich und krystallisiert aus letzterem in fast farblosen rhombischen Prismen vom Schmp. 81—82°.

Eine Kohlenwasserstoff-Bestimmung ergab:

0.1552 g Substanz lieferten 0.0866 g H_2O und 0.4144 g CO_2.

	Berechnet für $C_8H_8N_2$	Gefunden
C	72.73	72.82 pCt.
H	6.06	6.20 »

Der Körper ist also ein

Amido-*p*-Cyantoluol

und zwar enthält er, wie im Folgenden gezeigt wird, die Amidogruppe in Metastellung zum Cyan. Die Reduktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_2Cl\\NO_2\\CN\end{matrix} + 4H_2 = C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\CN\end{matrix} + HCl + 2H_2O.$$

Die Ausbeute an Amido-*p*-Cyantoluol war aber nur gering, sie betrug nur $^1/_2$ g aus 4 g Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid. Bessere Ausbeuten wurden erzielt, als man die bei der Reduktion erhaltene saure Lösung durch Schwefelwasserstoff völlig entzinnte und dann auf ein geringes Volumen einengte. Die concentrierte Flüssigkeit erstarrte jetzt zu einem Brei farbloser Nadeln, welche das Chlorhydrat des genannten Amidonitrils bildeten, denn es liess sich aus ihnen durch Zusatz von Ammoniak das bei 82° schmelzende Amidonitril abscheiden.

Um nun in dem Amido-*p*-Cyantoluol die Stellung der Amidogruppe zu ermitteln, wurde ein Teil dieses Körpers durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° verseift. Beim Erkalten schied sich ein salzsaures Salz der Säure in langen Krystallen ab. Der gesammte Rohrinhalt wurde nun auf dem Wasserbade bis auf kleines Volumen eingeengt, der entstandene Krystallbrei mit wenig Wasser übergossen und durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht. Aus der so bereiteten Lösung des Ammoniaksalzes der Säure erhält man durch vorsichtiges Zutröpfeln von Essigsäure die freie Amidosäure in Gestalt eines Krystallbreies, der abgesogen und aus wenig Wasser umkrystallisiert wird. Ein Ueberschuss von Essigsäure muss vermieden werden, da sonst begreiflicherweise die Amidosäure wieder in Lösung geht. Sie bildet lange gelblich-weisse Nadeln vom Schmp. 165°.

Eine Kohlenwasserstoff-Bestimmung ergab:

0.2106 g Substanz lieferten 0.1150 g H_2O und 0.4908 g CO_2.

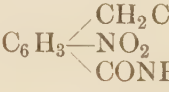
Berechnet für $C_8H_9NO_2$		Gefunden
C	63.56	63.55 pCt.
H	5.96	6.07 »

Der erhaltene Körper stimmt durch seinen Schmelzpunkt und auch hinsichtlich seines sonstigen Verhaltens — schwerlösliches Chlorhydrat und charakteristisches grünes Kupfersalz — völlig mit der *m*-Amido-*p*-Toluylsäure ($CH_3 : NH_2 : COOH = 1 : 2 : 4$) überein, die von Ahrens[1]) durch Reduktion der *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure dargestellt worden ist.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also, dass das Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid vom Schmp. 84° und mithin auch alle im Folgenden beschriebenen Körper, die sich von jenem ableiten, die Nitrogruppe in Metastellung zur Cyangruppe enthalten, wie es die Formel

zum Ausdruck bringt.

ω-Chlor-*m*-Nitro-*p*-Toluylsäureamid.



Mellinghoff[2]) ist zu dem ω-Chlor-*p*-Toluylsäureamid gelangt, indem er das *p*-Cyanbenzylchlorid in concentrierter Schwefelsäure löste und diese Lösung 15 Stunden vor Licht geschützt stehen liess. Die Darstellung der entsprechenden Nitroverbindung gelingt indes aus dem zugehörigen *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid, ohne dass es nötig wäre, dasselbe rein darzustellen; es genügt, die nach der oben gegebenen Vorschrift gewonnene schwefelsaure Lösung längere Zeit stehen zu lassen. Man verfährt zweckmässig wie folgt: Zu der

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 114.

[2]) Berichte 22, 3207.

Lösung von *p*-Cyanbenzylchlorid in Schwefelsäure fügt man unter Abkühlung in einer Kältemischung die berechnete Menge Kaliumnitrat und lässt die braun gefärbte, klare Lösung 24 Stunden stehen. Darauf giesst man letztere in Eiswasser und stumpft die freie Schwefelsäure durch Zufügen von Ammoniak ab, worauf sich ein gelblich-weisser Niederschlag abscheidet, der in Aether und Holzgeist leicht, in Alkohol, Chloroform und Benzol etwas schwerer löslich ist. Er krystallisiert aus Chloroform in schönen weissen mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 125°.

Die angestellte Analyse führte zur Formel $C_8H_7ClN_2O_3$, denn

I. 0.2150 g Substanz gaben 0.0712 g H_2O und 0.3553 g CO_2.

II. 0.1612 g Substanz gaben 0.0508 g H_2O und 0.2659 g CO_2.

III. 0.2055 g Substanz lieferten 23 ccm N bei 23.5° C. und 766.5 mm Bar.

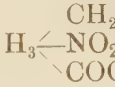
IV. 0.1954 g Substanz gaben 0.1289 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7ClN_2O_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	44.75	45.06	44.98	—	—	pCt.
H	3.26	3.68	3.50	—	—	»
N	13.05	—	—	12.80	—	»
Cl	16.5	—	—	—	16.31	»

Das Säureamid giebt, wie vorauszusehen war, mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° verseift, die nachstehend beschriebene ω-Chlor-*m*-Nitro-*p*-Toluylsäure vom Schmp. 140—141°.

b) Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme.

ω-Chlor-*m*-Nitro-*p*-Toluylsäure.



Erwärmt man *p*-Cyanbenzylchlorid mit entröteter rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so entsteht beim Eingiessen der Lösung in Wasser ein gelblich-weisser Niederschlag, der in Alkohol, Aether und Methylalkohol leicht, in Chloroform schwerer löslich ist. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert, zeigte er den Schmp. 140—141°. Durch seine Ammoniaklöslichkeit charakterisierte er sich als Säure, so dass also die Salpetersäure nicht nur nitrierend, sondern auch verseifend eingewirkt hat. Zu derselben Säure gelangte man denn auch, als man das oben beschriebene *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohre durch Erhitzen auf 100° verseifte.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat.

I. 0.1902 g Substanz gaben 0.0576 g H_2O und 0.3210 g CO_2.

II. 0.2008 g Substanz lieferten 12 ccm N bei 26.5° C. und 764 mm Bar.

III. 0.2074 g Substanz gaben 0.1386 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_6NO_4Cl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	44.54	44.62	—	—	pCt.
H	2.78	3.20	—	—	»
N	6.49	—	6.69	—	»
Cl	16.47	—	—	16.52	»

Das Bariumsalz der ω-Chlor-*m*-Nitro-*p*-Toluylsäure krystallisiert in gelblich-weissen Blättchen, deren Schmelzpunkt oberhalb 310° liegt.

Eine Bariumbestimmung ergab:

0.2834 g Substanz lieferten 0.1162 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_5ClNO_4ba$		Gefunden
Ba	24.20	24.06 pCt.

Das Silbersalz, durch Zufügen von Silbernitrat zur schwach ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten, färbt sich allmählich am Licht dunkel. Es fängt bei 157° unter Sinterung an, sich zu zersetzen. Zur Analyse wurde das Silbersalz verglüht und der Rückstand zur Entfernung etwa vorhandenen Chlors im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtsconstanz erhitzt.

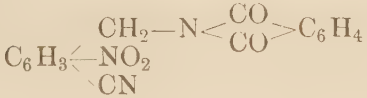
Die Silberbestimmung ergab:

0.1666 g Substanz lieferten 0.0560 g Ag

Ber. für $C_8H_5ClNO_4Ag$		Gefunden
Ag	33.48	33.61 pCt.

III. *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid und Phtalimidkalium.

o-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimid.



Es wurden 2 g *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid und etwas mehr als die berechnete Menge Phtalimidkalium innig zusammengerieben und das Gemisch im Schwefelsäurebade langsam auf 120—130° erhitzt. Das *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid schmilzt und das Gemisch wird allmählich zu einem dünnen gelbbraunen Brei, der bei fortgesetztem Erhitzen auf 130° im Verlauf von $^3/_4$ Stunden wieder fest wird.

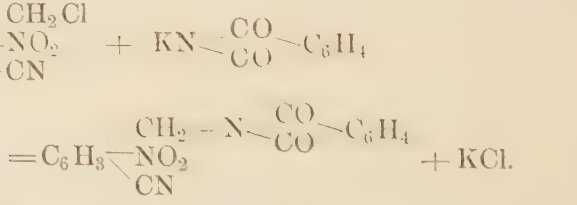
Sobald dies geschehen ist, lässt man erkalten, befreit das Reactionsprodukt durch Kochen mit Wasser von Chlorkalium, kocht dann mit wenig Alkohol, um verharzte Produkte zu entfernen, und krystallisiert schliesslich den Rückstand aus heissem Eisessig um.

Das *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimid krystallisiert in verfilzten, gelblich-weissen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 194°.

Operiert man mit grösseren Mengen von *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid, so findet leicht schon beim Erhitzen auf 130° eine heftige Reaction unter Entwicklung von dicken gelben Dämpfen statt, und man erhält ein dunkles unbrauchbares Produkt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes empfiehlt es sich, ebenso wie dies Wolff[1]) in einem ähnlichen Falle gethan hat, scharf getrocknetes, fein gepulvertes Kochsalz dem Gemisch der beiden Substanzen zuzusetzen, nur genügt nicht die von Wolff angewendete anderthalbfache Menge Kochsalz, sondern es ist die dreifache zu nehmen. Man erhitzt das sehr innige Gemisch von z. B. 10 g *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid, 10.5 g Phtalimidkalium und 60 g Kochsalz im Oelbade langsam bis 130° und erhält solange auf dieser Temperatur, bis sich der zimmtbraune Kolbeninhalt mit einem Glasstabe nicht mehr weich anfühlt, sondern hart geworden ist. Dann behandle man weiter wie oben angegeben.

Auf diese Weise erhielt ich aus 5 g *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid 3 g reines *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimid.

Die Reaction hat sich gemäss nachstehender Gleichung vollzogen:



Die Analyse ergab:

[1]) B. 25, 3031.

I. 0.2041 g Substanz gaben 0.0556 g H_2O und 0.4663 g CO_2.

II. 0.2102 g Substanz lieferten 25 ccm N bei 20.5° C und 759 mm Barom.

	Berechnet für $C_{16}H_9N_3O_4$	Gefunden I.	II.
C	62.54	62.27	— pCt.
H	2.93	3.02	— »
N	13.68	—	13.62 »

a) Verhalten des *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimids gegen Alkali.

Bekanntlich werden die Alkylphtalimide durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Aminsäuren übergeführt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NR + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CONHR\\COOH\end{matrix}.$$

Bei dem vorliegenden *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimid war eventuell gleichzeitig eine Verseifung der Cyangruppe, also die Entstehung einer *o*-Nitro-*p*-Carboxybenzylphtalaminsäure zu erwarten.

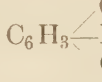
Um zu der genannten Aminsäure zu gelangen, verfuhr ich unter Anlehnung an die Versuche von Günther[1]) und Reinglass[2]), derart, dass ich das *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimid am Rückflusskühler mit der für vier Moleküle berechneten Menge 33 proc. Kalilauge erhitzte, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war. Hierbei entstand eine schwarzbraune Lösung, welche alsdann mit heissem Wasser verdünnt und mit heisser verdünnter Salzsäure versetzt wurde; nunmehr schied

[1]) B. 25, 3031.
[2]) B. 24, 2420.

sich ein gelbbrauner, fein verteilter Niederschlag aus, dessen nähere Untersuchung jedoch abgebrochen werden musste, weil es nicht gelang, ihn in den krystallisierten Zustand überzuführen. Offenbar hatte, wie die Dunkelfärbung verriet, ein Angriff des Alkalis auf die Nitrogruppe stattgefunden.

b) Verhalten des *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimids gegen Salzsäure.

m-Nitro-*p*-Benzylamincarbonsäure,



Es wurden 3 g *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylphtalimid mit einem Gemisch von 24 ccm rauchender Salzsäure und 12 ccm Eisessig im Einschlussrohr drei Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das Rohr zeigte keinen Druck und enthielt eine gelbbraune, klare Lösung, aus der sich beim Erkalten die Phtalsäure in feinverteilten gelblichen Krystallen abschied. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener Phtalsäure mit einer geringen Menge kalten Wassers verrieben, filtriert und das Filtrat allmählich mit kleinen Mengen festen Natriumacetats versetzt, worauf die *m*-Nitro-*p*-Benzylamincarbonsäure als gelblich-weisser Niederschlag ausfiel. Die Amidosäure ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich, krystallisirt aber aus kochendem Wasser in gelblich-weissen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 243° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Die Analyse ergab:

I. 0.1999 g Subst. gaben 0.0752 g H_2O und 0.3579 g CO_2.

II. 0.2064 g Subst. lieferten 25.6 ccm N bei 17.5° C. und 759 mm Barom.

	Ber. für $C_8H_8N_2O_4$	Gefunden I.	II.
C	48.98	48.83	— pCt.
H	4.08	4.17	— »
N	14.28	—	14.21 »

Das salzsaure Salz dieser *m*-Nitro-*p*-Benzylamincarbonsäure bildet sich, wenn man die Säure in überschüssiger heisser conc. Salzsäure löst; beim Erkalten scheidet es sich in schönen gelblich-weissen Nadeln ab, die bei 249—250° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0.2190 g Subst. lieferten 0.1346 g AgCl.

Ber. für $C_8H_8N_2O_4HCl$		Gefunden
HCl	15.70	15.63 pCt.

IV. Einwirkung von Brom auf *p*-Tolunitril.

p-Cyanbenzylbromid,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2Br\ (1)\\ CN\ \ \ \ (4)\end{matrix}.$$

Lässt man in einen Apparat, der ebenso, wie bei der Chlorierung[1]) des *p*-Tolunitrils möglichst unter Ausschluss von Kork oder Gummi zusammengesetzt ist, zu dem auf 200° erhaltenen *p*-Cyantoluol durch einen Tropftrichter langsam die berechnete Menge (2 Mol.) Brom zutropfen, so entweicht sofort reichlich Bromwasserstoff. Ist alles Brom zugesetzt, so giesst man das Reactionsprodukt in eine Porzellanschale, worin es zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Krystalle streiche

[1]) B. 22, 3207.

man auf Thon, befreie sie so von der anhaftenden Mutterlauge und krystallisiere sie dann aus Alkohol um, woraus man das reine *p*-Cyanbenzylbromid in schönen, rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 115—116° erhält. Der Körper greift noch weit heftiger als das *p*-Cyanbenzylchlorid die Schleimhäute an. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Holzgeist, Alkohol, Aceton und wenig löslich in Wasser.

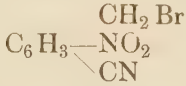
Die Brom-Bestimmung ergab:

aus 0.1988 g Substanz erhielt man 0.1906 g AgBr

Ber. für C_8H_6NBr		Gefunden
Br.	40.81	40.79 pCt.

Um sicher zu sein, dass das Brom nicht an den Kern, sondern in die Seitenkette getreten war, kochte ich die Substanz mit der berechneten Menge einer alkoholischen Cyankaliumlösung; dabei erhielt ich das bereits von Mellinghoff[1]) dargestellte *p*-Cyanbenzylcyanid vom Schmp. 100°. Der bromierte Körper ist also in der That ein *p*-Cyanbenzylbromid.

o-Nitro-*p*-Cyanbenzylbromid.



Die Nitrierung des *p*-Cyanbenzylbromids wurde analog derjenigen von *p*-Cyanbenzylchlorid vorgenommen. Das Bromid löste sich ohne merkliche Wärmeentwicklung langsam in der Schwefelsäure auf. Beim Zufügen der in Schwefelsäure gelösten, berechneten Menge Salpeters, färbt sich die Flüssigkeit unter starker Erwärmung, die durch Einstellen in eine Kältemischung gemässigt wird, rot und wird schliesslich trübe; gleichzeitig entwickelt sich Bromdampf. Man giesst sodann

[1]) B. 22, 3207.

auf Eisstücken, wobei die neue Verbindung als gelblicher Niederschlag ausfällt. Letzterer wird abgesaugt und liefert, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbliche Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 106 — 107°, die leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwer in Methylalkohol, Alkohol und Wasser, wenig löslich in Aether sind.

I. 0.2326 g Substanz gaben 0.1807 gr AgBr
II. 0.2050 g Subst. lieferten 20.5 ccm N bei 19° C und 764 mm Barom.

	Berechnet für $C_8H_5N_2O_2Br$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	33.19 pCt.	33.05 pCt.	—
N	11.62 »	—	11.60 pCt.

Die Stellung der Nitrogruppe wurde in diesem Körper nicht durch besondere Versuche ermittelt, denn es ist anzunehmen, dass sie sich, ebenso wie bei dem analog erhaltenen *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid in Metastellung zum Cyan befindet.

V. *p*-Cyanbenzylchlorid und Pottasche.

p-Cyanbenzylalkohol.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2OH\\CN\end{matrix}.$$

Söderbaum und Widman[1]) haben durch Erhitzen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Pottasche und Wasser den *o*-Nitrobenzylalkohol erhalten. In analoger Weise verfuhr ich zur Darstellung des *p*-Cyanbenzylalkohols. Es wurden 5 g *p*-Cyanbenzylchlorid mit 4 g Kaliumcarbonat und 75 ccm Wasser vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Im Verlaufe dieser Zeit ging das als Oel in der siedenden Flüssig-

[1]) B. 25, 3290.

keit suspendirte *p*-Cyanbenzylchlorid allmählich in Lösung. Letztere wurde alsdann durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure neutralisirt und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei scheidet sich bei zunehmender Concentration das Reactionsproduct zunächst als gelbbraunes Oel ab, welches nach dem völligen Verdampfen der Flüssigkeit im Trockenrückstand hinterbleibt. Der Rückstand wird nun mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, wobei das Chlorkalium ungelöst zurückbleibt. Das alkoholische Filtrat verdunstet man auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand wiederholt mit Essigäther aus. Beim Erkalten der Auszüge scheidet sich der *p*-Cyanbenzylalkohol in farblosen Blättchen oder Prismen vom Schmp. 133—134° ab.

Die Ausbeute betrug 3 g aus 5 g *p*-Cyanbenzylchlorid.

Der neue Alkohol zeigt beim Erwärmen einen angenehmen aromatischen Geruch und ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig löslich in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Die Reaction ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CN\end{cases} + K_2CO_3 + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CN\end{cases} + KCl + KHCO_3.$$

Die Analyse ergab:

I. 0.2127 g Substanz gaben 0.1118 g H_2O und 0.5615 g CO_2

II. 0.1825 g Substanz lieferten 17 ccm N bei 24.5° C und 759 mm Barom.

Berechnet für C_8H_7NO		Gefunden I.		II.	
C	72.18 pCt.	71.99		—	pCt.
H	5.25 »	5.84		—	»
N	10.52 »	—		10.47	»

Zur Darstellung des Benzoësäureesters des *p*-Cyanbenzylalkohols (*p*-Cyanbenzylbenzoat) wurde der Alkohol in Wasser gelöst, die wässrige Lösung durch Natronlauge alkalisch gemacht und unter tüchtigem Umschütteln allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben. Der neue Ester schied sich als feste, weisse, sich zusammenballende Masse aus, die abfiltrirt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Ester ist leicht löslich in Aether und Chloroform und schmilzt bei 123°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1638 gr Substanz lieferten 8.25 ccm N bei 17° C und 754 mm Barom.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_2$		Gefunden
N	5.90 pCt.	5.82 pCt.

Weiter wurde noch der Essigsäureester des *p*-Cyanbenzylalkohols (*p*-Cyanbenzylacetat $CN.C_6H_4.CH_2O.COCH_3$) dargestellt, indem man *p*-Cyanbenzylchlorid mit der berechneten Menge Natriumacetat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler mehrere Stunden lang kochte. Der Kolbeninhalt wurde darauf in Wasser gegossen und der sich abscheidende, flockige, weisse Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Das *p*-Cyanbenzylacetat bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 71—72° und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1977 g Substanz lieferten 13.5 ccm N bei 17° C unter 755 mm Barom.

Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
N 8 pCt.	7.91 pCt.

Die dem vorliegenden *p*-Cyanbenzylalkohol entsprechende Carbonsäure ist bereits von Dittmar und Kekulé[1]) dargestellt, später auch von Löw[2]) aus Terephtalaldehyd erhalten und als Oxymethylbenzoësäure beschrieben worden. Sie musste sich auch durch Verseifen des *p*-Cyanbenzylalkohols bereiten lassen. Zu dem Ende wurde zunächst der *p*-Cyanalkohol mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° verseift. Man erhielt ein in schönen, glänzenden Nadeln krystallisiertes Reactionsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 199° zeigte. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, dass der Körper halogenhaltig war, also für Hydroxyl Chlor aufgenommen hatte und nach seinem Schmelzpunkt und sonstigen Verhalten mit der ω-Chlor-*p*-Toluylsäure $Cl.\overset{1}{C}H_2.C_6H_4.\overset{4}{C}OOH$, die bereits von Mellinghoff[3]) dargestellt ist, übereinstimmte.

Die Verseifung des *p*-Cyanbenzylalkohols wurde deshalb durch Erhitzen mit 33 proc. Schwefelsäure im Einschlussrohre bei 100° vorgenommen.

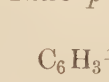
Beim Abkühlen des Rohres schied sich die Alkoholsäure als weisses, krystallinisches Pulver ab, das abgesaugt und aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert,

[1]) Ann. 162, 342.
[2]) Ann. 231, 373.
[3]) B. 22, 3207.

den Schmelzpunkt 181° zeigte und demnach offenbar identisch ist mit der von Löw beschriebenen *p*-Oxymethylbenzoësäure.

VI. Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol aus Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid.

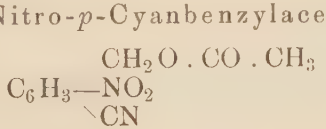
o-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol.



Um zu dem *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol zu gelangen, versuchte ich zunächst das *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid, ähnlich wie dies bei der Darstellung von *p*-Cyanbenzylalkohol geschehen war, durch Erhitzen mit Pottasche und Wasser in den entsprechenden Alkohol überzuführen. Leider rief aber das wässrige Kaliumcarbonat schon nach halbstündigem Erhitzen eine so starke Harzbildung hervor, dass die Versuche abgebrochen werden mussten. Wohl aber gelang die Darstellung des gewünschten Alkohols in der Weise, dass man das Chlorid zunächst in das Acetat umwandelte und letzteres verseifte. Zu dem Ende wurde das *p*-Cyanbenzylchlorid mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung so lange gekocht, als sich noch Chlornatrium abschied, dann wurde filtriert; das Filtrat erstarrte bald zu einem Brei von kleinen, gelblichen Nadeln, die, mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, bei 133° schmolzen und in Methylalkohol und Chloroform leicht, etwas schwerer in Alkohol und Benzol und wenig in Aether löslich waren.

Die Analyse stimmte auf das

o-Nitro-*p*-Cyanbenzylacetat



I. 0.2162 g Substanz gaben 0.0779 g H_2O und 0.4317 g CO_2.

II. 0.1555 g Subst. lieferten 17 ccm N bei 13° C. und 758.5 mm Barom.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	54.54	54.46	— pCt.
H	3.64	4.00	— »
N	12.73	—	12.93 »

Zur Abspaltung des Acetyls wurden 2 g des Esters in kochendem Wasser (circa 1 Liter) gelöst und mit der zur Verseifung erforderlichen Menge (9 ccm) Normalkalilauge versetzt und aufgekocht. Die neutrale Flüssigkeit wurde jetzt auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Es ist nicht ratsam, völlig einzudampfen, weil sich sonst der gebildete Alkohol unter Verharzung zersetzt. Der während des Einengens ausgeschiedene, geringe, schmutzig-gelbe Niederschlag, der ebenfalls aus harzigen Produkten besteht, wird schnell abfiltriert, worauf das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei von gelblich-weissen, baumartig verwachsenen Nadeln erstarrt.

Letztere zeigen, aus wenig Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 139° und sind in Aether, Chloroform, Aceton leicht, in Alkohol Benzol und Wasser etwas schwerer löslich

Die Analyse bestätigte, dass

o-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol

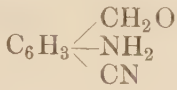
vorlag.

I. 0.1971 g Substanz gaben 0.0625 g H_2O und 0.3889 g CO_2

II. 0.1878 g Substanz lieferten 26 ccm N bei 21° C. und 752 mm Bar.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_3$		Gefunden I.	II.
C	53.93	53.81	— pCt.
H	3.37	3.52	— »
N	15.73	—	15.59 »

o-Amido-*p*-Cyanbenzylalkohol



Das oben beschriebene *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylacetat wurde der Reduktion mittels Zinn und Salzsäure unterworfen und zwar in derselben Weise, wie es oben bei der Reduktion des *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorids angegeben ist. Die mit Alkali stark übersättigte Lösung gab an Aether den neuen Amidokörper ab, welcher nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelbgrünliche Masse zurückblieb und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 102—103° lieferte.

Der Amidokörper besitzt fast denselben intensiv süssen Geschmack, wie das oben beschriebene *o*-Amido-*p*-Cyantoluol und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther, Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Wasser.

Wie die angestellte Analyse ergab, ist bei der Reduktion des *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylacetats gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten worden, also *o*-Amido-*p*-Cyanbenzylalkohol entstanden.

I. 0.1290 g Substanz gaben 0.0654 g H_2O und 0.3064 g CO_2.

II. 0.1743 g Substanz lieferten 28.5 ccm N bei 18° C. und 758 mm Bar.

Berechnet für $C_8H_8N_2O$		Gefunden I.	II.	
C	64.86	64.77	—	pCt.
H	5.40	5.63	—	»
N	18.92	—	18.91	»

VII. *p*-Cyanbenzylalkohol und Salpetersäure.

2 g *p*-Cyanbenzylalkohol wurden in 10 ccm entröteter rauchender Salpetersäure, die in einer Kältemischung stand, langsam eingetragen. Man goss die entstandene Lösung sofort auf zerkleinertes Eis. Es schied sich hierbei eine weisse Verbindung ab, die im Gegensatz zu dem angewandten *p*-Cyanbenzylalkohol schwer löslich in Wasser war. Sie wurde abfiltriert und aus wenig Alkohol umkrystallisiert, woraus schöne glänzende, baumartig verwachsene Nadeln anschossen, die den Schmelzpunkt 138° zeigten.

Der erhaltene Körper (A) riecht beim Erwärmen in wässriger Lösung angenehm aromatisch und ist leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol; er zeigt ferner die Eigenschaft, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt explosionsartig durch die ganze Masse zu verpuffen. Man kann ihn infolgedessen nicht im Schiffchen verbrennen, sondern muss ihn zur Analyse mit einer grösseren Menge Kupferoxyds im Rohre vermischen.

Die Analysen führten zur Formel $C_8H_6N_2O_3$.

I. 0.1595 g Substanz gaben 0.0491 g H_2O und 0.3144 g CO_2.

II. 0.1485 g Substanz lieferten 21.2 ccm N bei 28° C. und 761 mm Bar.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_3$	Gefunden I.	II.	
C	53.93	53.64	—	pCt.
H	3.37	3.42	—	»
N	15.73	—	15.81	»

Der Körper (A) stimmt also mit dem oben beschriebenen *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol in der Zusammensetzung völlig und im Schmelzpunkt annähernd überein, doch waren beide im sonstigen Verhalten total von einander verschieden. Besonders trat eine Verschiedenheit in dem Verhalten gegen Alkalien oder Säuren hervor. Denn während der *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol diesen Reagenzien gegenüber ziemlich beständig ist, wird das Isomere (A) unter den gleichen Bedingungen leicht in eine stickstofffreie Verbindung verwandelt, indem die Cyangruppe verseift und die Nitrogruppe abgespalten wird. Letzterer Umstand liess zunächst vermuten, dass sich die Nitrogruppe nicht am Kern, sondern in der Seitenkette befände, dass also ein Salpetersäureester des *p*-Cyanbenzylalkohols von der Formel $\overset{1}{C}N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{C}H_2ONO_2$ vorläge. Die unten beschriebenen Versuche ergaben aber, dass diese Annahme nicht berechtigt ist, dass der fragliche Körper vielmehr ein Nitroprodukt ist. Er kann also, da er aus *p*-Cyanbenzylalkohol entstanden, aber vom *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol verschieden ist, nur

m-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2OH & (1) \\ NO_2 & (3) \\ CN & (4) \end{cases}$$

sein.

Verhalten des *m*-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohols gegen Kalilauge.

Wie schon eben angedeutet, wird aus dem *m*-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol durch Behandeln mit Kalilauge die Nitrogruppe eliminiert. Da nun angenommen wurde, dass die Abspaltung von NO_2 sich vor der Verseifung der Cyangruppe in Carboxyl vollziehen würde, so löste man 7 g *m*-Nitro-*p*-Cyanbenzylalkohol in kochendem Wasser und setzte zu der heissen Lösung die für 1 Molekül berechnete Menge (39.3 ccm) Normalkali. Die nunmehr neutral reagierende Lösung engte man auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ein, worauf sich beim Erkalten schöne farblose Krystallnadeln ausschieden, die abfiltriert und aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. Durch stärkeres Einengen des Filtrats kann man noch eine weitere Menge des Körpers erhalten. Er schmilzt bei 169° und ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol.

Die Analysen stimmten auf die Formel $C_8H_7NO_2$.

I. 0.2045 g Substanz gaben 0.0893 g H_2O und 0.4883 g CO_2.

II. 0.2033 g Substanz lieferten 17 ccm N bei 19° C. und 742.5 mm Bar.

	Berechnet für $C_8H_7NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	64.43	64.19	—	pCt.
H	4.7	4.85	—	»
N	9.39	—	9.43	»

Die Entstehung einer Verbindung $C_8H_7NO_2$ aus dem angewandten Nitroprodukt, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8H_6N_2O_3 + KOH = C_8H_7NO_2 + KNO_2$$

In der That konnte in der angesäuerten, wässrigen Lösung salpetrige Säure durch Jodkaliumstärke nachgewiesen werden. Hätte ein Salpeterester vorgelegen, so wäre nicht salpetrige Säure, sondern Salpetersäure und daneben nicht eine Verbindung $C_8H_7NO_2$ sondern C_8H_7NO entstanden:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2ONO_2\\CN\end{matrix} + KOH = C_6H_4\begin{matrix}CH_2OH\\CN\end{matrix} + KNO_3.$$

Der Körper A ist also eine Nitroverbindung und besitzt, wie bereits entwickelt, die Constitution

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_2OH\ (1)\\NO_2\ (3)\\CN\ (4)\end{matrix}$$

Der durch die Abspaltung der Nitrogruppe erhaltene Körper muss also

m-Oxy-*p*-Cyanbenzylalkohol

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_2OH\ (1)\\OH\ (3)\\CN\ (4)\end{matrix}$$

sein.

VIII. *p*-Oxymethylbenzoësäure und Salpetersäure.

Völlig trockne *p*-Oxymethylbenzoësäure wurde allmählich in die zehnfache Menge entröteter rauchender Salpetersäure, die in einer Kältemischung stark abgekühlt war, eingetragen. Es fand beim jedesmaligen Eintragen eine lebhafte Reaction statt und die *p*-Oxymethylbenzoësäure ging sofort unter Erwärmung und Entwicklung rotbrauner Dämpfe in Lösung. Diese Lösung wurde nun sogleich auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei sich ein gelblichweisser Niederschlag ausschied, der nach einigem Stehen abgesaugt und aus kochendem

Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhielt schöne gelblich-weisse, zolllange Nadeln vom Schmp. 119—120°.

Die Verbindung löste sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer war sie in Wasser, gar nicht in Ligroïn löslich.

Die angestellten Analysen führten zu der Formel $C_8H_6N_2O_7$. Es sind also bei der Nitrierung zwei Nitrogruppen eingetreten. Der Körper ist als

Dinitro-*p*-Oxymethylbenzoësäure

$C_6H_2(NO_2)_2(CH_2 . OH)(COOH)$

zu bezeichnen. Welche Stellungen die Nitrogruppen am Kern einnehmen, wurde nicht weiter festgestellt.

Elementaranalysen:

I. 0.1984 g Substanz gaben 0.0518 g H_2O und 0.2879 g CO_2.

II. 0.2087 g Substanz lieferten 20 ccm N bei 15° C. und 759 mm Bar.

III. 0.1506 g Substanz lieferten 15 ccm N bei 19° C. 766 mm Bar.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_7$	Gefunden I.	II.	III.	
C	39.67	39.57	—	—	pCt.
H	2.48	2.90	—	—	»
N	11.57	—	11.11	11.59	»

IX. Einwirkung von Anilin auf ω-Chlor-*m*-Nitro-*p*-Toluylsäure.

Es wurde ein Molekül ω-Chlor-*m*-Nitro-*p*-Toluylsäure mit 4 Molekülen Anilin in einem Kölbchen im Wasserbade erhitzt. Die Säure löste sich zunächst mit dunkelbrauner Farbe und nach einiger Zeit wurde die

Lösung unter Abscheidung von salzsaurem Anilin dickflüssig. Nach dreiviertelstündigem Erhitzen im Wasserbade kochte man den Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure auf und filtrierte die geringen Verunreinigungen ab. Beim Erkalten der salzsauren Lösung schied sich ein gelblicher krystallinischer Körper ab, der sich nach dem Absaugen beim Waschen mit Wasser orangegelb färbte. Der zuerst abgeschiedene Körper stellte also offenbar das Chlorhydrat der folgenden Base vor, welches bereits durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird. Das Chlorhydrat wurde daher lediglich abgesaugt und alsdann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, aus welchem es in kleinen, sechseckigen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 209° anschoss. Beim Schmelzen zerfällt das salzsaure Salz unter Schwarzfärbung.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0.2581 g Substanz lieferten 0.1196 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4 . HCl$	Gefunden
HCl 11.83	11.79 pCt.

Aus diesem Salze wurde die freie Base durch wiederholtes Aufkochen mit Wasser erhalten und aus Benzol umkrystallisiert. Sie besteht aus kleinen, rot-orange gefärbten Prismen oder Blättchen, die bei 160° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen und in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Benzol etwas schwerer und in Ligroïn unlöslich sind.

Die Base ist:

ω-Anilido-*m*-Nitro-*p*-Toluylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2 . NH . C_6H_5 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ COOH & (4)\end{cases}$$

wie folgende Analysen zeigen.

I. 0.1171 g Substanz gaben 0.0488 g H_2O und 0.2642 g CO_2.

II. 0.2104 g Substanz lieferten 19.4 ccm N bei 27.5° C. und 764 mm Bar.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden I.	II.
C	61.76	61.53	— pCt.
H	4.42	4.63	— »
N	10.29	—	10.28 »

X. Einwirkung von Phenylhydrazin auf *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid.

Zu einer Lösung von 3 g *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid in Aether fügt man die für 3 Moleküle (5 g) berechnete Menge Phenylhydrazin hinzu, worauf sich sehr bald aus der rotgelb gefärbten Lösung glänzende Blättchen von salzsaurem Phenylhydrazin abscheiden. Man lässt den Aether nun langsam verdunsten und löst den Rückstand in heissem Alkohol, der das salzsaure Phenylhydrazin in Lösung behält, während die neue Base in schönen, glänzenden, dunkelroten Nadeln beim Erkalten sich ausscheidet. Der Körper schmilzt bei 207° und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Durch die Analyse erwies er sich nach der Formel $C_{14}H_{12}N_4O_2$ zusammengesetzt, also im Sinne folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2Cl\\NO_2\\CN\end{cases} + 2\,NH_2 . NH\,C_6H_5 =$$

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2 . NH . NH\,C_6H_5\\NO_2\\CN\end{cases} + C_6H_5NH . NH_2HCl.$$

= symm. Phenyl-*o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylhydrazin.

I. 0.1901 g Substanz gaben 0.0807 g H_2O und 0.4357 g CO_2.

II. 0.1316 g Substanz lieferten 23.8 ccm N bei 20.5° C. und 760 mm Bar.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2$		Gefunden I.	II.
C	62.69	62.51	— pCt.
H	4.48	4.71	— »
N	20.89	—	20.73 »

Gleich im Beginn der Arbeit ist eine grössere Reihe von Versuchen angestellt worden, eine Nitrogruppe in das von Mellinghoff[1]) dargestellte *p*-Cyanbenzylcyanid einzuführen, doch hatten alle diese Versuche nicht den gewünschten Erfolg. Als man nämlich das Dinitril mit kalter, entröteter, rauchender Salpetersäure behandelte, erhielt man das Ausgangsmaterial zurück, und als es mit energischeren Nitrierungsmitteln, wie mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure und Salpeter, zusammengebracht wurde, erlitt das *p*-Cyanbenzylcyanid völlige Zersetzung und lieferte nur harzige Produkte. — Auch die Absicht, im *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid das Chlor durch Cyan, durch Kochen mit Alkohol und Cyankalium zu ersetzen, wurde vereitelt, da sich dunkle Schmieren bildeten, weil die alkalische Substanz offenbar auf die Nitrogruppe einwirkte. Der Körper verhält sich also analog dem ähnlich konstituierten *o*-Nitrobenzylchlorid, welches mit Cyankalium gleichfalls in complexer Weise reagiert.

Schliesslich wurde noch versucht, zum *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzaldehyd zu gelangen, um über diese Ver-

[1]) B. 22, 3207.

bindung zum Cyanindigo zu kommen. Aber weder die Bemühungen, den nach den Angaben von Reinglass[1]) aus *p*-Cyanbenzylchlorid und Kupfernitrat dargestellten *p*-Cyanbenzaldehyd zu nitrieren, hatten Erfolg, noch glückte es, das oben beschriebene *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzylchlorid mit Kupfernitrat zum *o*-Nitro-*p*-Cyanbenzaldehyd zu oxydieren, vielmehr wurde das Chlorid bei diesem Versuche tiefergehend zersetzt.

[1]) B. **24**, 2416.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. chemischen Universitäts-Laboratorium im Frühling 1893 begonnen und Weihnachten desselben Jahres zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Fischer, für sein stetes Interesse und liebenswürdiges Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Insbesondere aber danke ich Herrn Prof. Dr. S. Gabriel, auf dessen Anregung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, herzlich für die werthvollen Ratschläge und die gütige Unterstützung, die er mir hat zu teil werden lassen.

Thesen.

I.

Die Gährungserscheinungen sind nicht rein chemische Processe.

II.

Die Clausius'sche Theorie giebt die beste Erklärung für die Elektrolyse.

III.

Die optische Aktivität einer organischen Substanz ist durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoff-Atoms bedingt.

Vita.

Natus sum Guido Banse, Anhaltinus, die X. mensis Junii anno h. s. LXIX in oppido, quod Bernburg appellatur, patre Ludovico, matre Theresia e gente Vopel, quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidem profiteor evangelicam.

A puero gymnasium adii Bernburgense ibique rectore Carolo Hachtmann, praestantissimo praeceptore maturitatis testimonium adeptus sum. Deinde per octo semestria in polytechnico Dresdensi et in Universitate Berolinensi studiis me dedi cum aliis, tum chemicis, physicis, philosophicis.

Docuerunt me viri illustrissimi: E. du Bois-Reymond, Dilthey, E. Fischer, H. Fischer, Fuhrmann, Gabriel, Geiger, Hartig, Helm, Hempel, Koppel, Landolt, Schmitt, Schwendener, Stenger, Toepler, de Treitschke, Vater.

Exercitationibus chemicis in laboratoriis virorum praeclarissimorum interfui Hempel, E. Fischer.

Quibus praeceptoribus, quantum debeam, animo gratissimo semper reminiscar. Imprimis autem gratias ago S. Gabriel, viro doctissimo, qui in dissertatione perficienda consilium suum summa liberalitate mihi impertivit.